Mecânica estatística clássica

5
AULA

META

Introduzir conceitos de mecânica estatística clássica.

OBJETIVOS

Ao fim da aula os alunos deverão ser capazes de:

Entender o conceito de equilíbrio estatístico.

Interpretar estatísticamente entropia e temperatura.

Conhecer a distribuição de equilíbrio de Maxwell-Boltzmann e a função de partição.

Resolver problemas envolvendo estes conceitos.

PRÉ-REQUISITOS

Aulas anteriores e cálculo diferencial e integral.

5.1 Introdução

Caro aluno, nas três primeiras aulas estudamos princípios de termodinâmica, a qual trata-se de um ramo científico fenomenológico que descreve sistemas através de observáveis macroscópicos. Esta abordagem foi muito importante durante a revolução industrial, principalmente pela necessidade de se construir máquinas térmicas com a maior eficiência possível. No entanto, a curiosidade reducionista dos físicos da época criava questionamentos sobre como esta descrição macroscópica, tratada pela termodinâmica, poderia emergir das propriedades microscópicas dos constituintes destes sistemas. Ao tentar solucionar esta questão, logo se percebeu a necessidade de um tratamento estatístico, visto que a quantidade de informações na escala microscópica é enorme e dificilmente uma abordagem determinística seria capaz de dizimar estas informações fazendo emergir uma descrição macroscópica relativamente simples. Com isso, iniciou-se a mecânica estatística, introduzindo um tratamento estatístico descritivo da mecânica dos constituintes microscópicos de um sistema termodinâmico.

Nesta aula iremos introduzir a mecânica estatística para sistemas clássicos.

5.2 Equilíbrio estatístico

Considere um sistema de N partículas idênticas e não interagentes. Pela nossa ignorância, vamos considerar que a energia de cada partícula é uma variável aleatória*, ou seja, $\epsilon \in [0, \infty[$. Como vimos na aula passada, uma variável aleatória obedece uma densidade de probabilidade, a qual chamaremos de $\rho(\epsilon)$. Fisicamente,

*Para sistemas clássicos a energia pode ser considerada uma variável aleatória contínua. No entanto, em sistemas quânticos, a energia pode ser quantizada e, neste caso, podemos considerá-la como uma variável aleatória discreta.

significa que a probabilidade de encontrarmos uma partícula com energia entre ϵ e $\epsilon + d\epsilon$ é igual a $\rho(\epsilon)d\epsilon$. Portanto, pela condição de normalização da densidade de probabilidade [eq. (4.3)], temos

$$\int_0^\infty \rho(\epsilon)d\epsilon = 1.$$

Note que neste caso, $\rho(\epsilon)$ deve ter unidade de inverso de energia. Podemos, portanto, considerar $\rho(\epsilon)$ como uma densidade de partículas normalizada, pelo fato da sua integral ser igual a 1 e não a N.

Como visto na aula 1, a energia interna U é a média da energia total do sistema. Como estamos considerando partículas idênticas e não interagentes, podemos considerar estatisticamente que, sendo $\langle\epsilon\rangle$ a energia média das partículas, a energia interna total do sistema é $U = N\langle\epsilon\rangle$. Ou seja,

$$u \equiv \langle\epsilon\rangle = \int_0^\infty \epsilon\rho(\epsilon)d\epsilon, \tag{5.1}$$

onde $u = U/N$ é a energia interna por partícula. Desta forma, vemos que podemos obter a energia interna, que é característica macroscópica do sistema (variável de estado), através de um simples tratamento estatístico, que é calcular uma média. O problema agora é conhecer $\rho(\epsilon)$, pois sabemos que a densidade de probabilidade de uma variável aleatória depende fortemente da natureza estatística do sistema, a qual está ligada a suas condições físicas. Por exemplo, imagine inúmeras funções possíveis para ρ: função constante (distribuição uniforme), gaussiana, dentre outras. Dada as condições físicas do sistema, é razoável pensar que

a densidade ρ deve ser a função mais provável para o sistema.

Quando o sistema alcança a esta distribuição mais provável, dizemos que o sistema está em equilíbrio estatístico.

A questão é: como encontrar a distribuição ρ de equilíbrio? É um problema semelhante ao que vimos em termodinâmica em relação a achar o estado de equilíbrio térmico. Neste caso, usávamos a condição da maximização da entropia estabelecida pela segunda lei da termodinâmica. No entanto, do ponto de vista estatístico, o que significa a entropia? Vamos verificar esta questão.

5.3 Interpretação microscópica da entropia

O sistema que estamos abordando possui inúmeros possíveis estados microscópicos (configurações das partículas). Estes estados microscópicos podem ser chamados de microestados. Seja $\mathcal{W}$ o número de formas que podemos arrumar o sistema para que ele se encontre em um determinado estado macroscópico, ou seja, $\mathcal{W}$ é o número de microestados que podem formar este estado macroscópico. Considere que podemos dividir este sistema em dois subsistemas, a e b, contendo N_a e N_b partículas, respctivamente, onde

$$N = N_a + N_b.$$

Como os dois subsistemas são independentes, o número total de microestados do sistema pode ser escrito como

$$\mathcal{W} = \mathcal{W}_a \mathcal{W}_b, \tag{5.2}$$

onde $\mathcal{W}_a$ ($\mathcal{W}_b$) é o número de microestados do subsistema a (b). Estamos à procura da distribuição microscópica (ρ) mais provável para o sistema, a qual representa o estado de equilíbrio estatístico. Isto é equivalente a encontrar o estado que possui o maior número de microestados. Matematicamente, devemos maximizar $\mathcal{W}$, ou

seja, $d\mathcal{W} = 0$. Sendo assim,

$$d\mathcal{W} = d(\mathcal{W}_a\mathcal{W}_b) = \mathcal{W}_b\ d\mathcal{W}_a + \mathcal{W}_a\ d\mathcal{W}_b = 0.$$

podemos dividir esta equação pela eq. (5.2) por $\mathcal{W}$ e, lembrando que $d\ln(x) = dx/x$, obtemos

$$d\ln\mathcal{W} = d\ln\mathcal{W}_a + d\ln\mathcal{W}_b = 0. \qquad (5.3)$$

Do ponto de vista termodinâmico, sendo S_a e S_b as entropias dos subsistemas, a entropia total do sistema é

$$S = S_a + S_b,$$

pois os dois sistemas são independentes (aditividade da entropia). Além disso, pela segunda lei da termodinâmica, a condição de equilíbrio é estabelecida pela maximização da entropia, ou seja,

$$dS = dS_a + dS_b = 0. \qquad (5.4)$$

Comparando as eqs. (5.3) e (5.4), podemos notar uma completa analogia entre S e $\ln\mathcal{W}$. Para evidenciarmos mais ainda esta analogia, podemos dizer que S é diretamente proporcional a $\ln\mathcal{W}$, ou seja,

$$S = k_B\ln\mathcal{W}, \qquad (5.5)$$

onde o coeficiente de proporcionalidade k_B, possui o subscrito B em homenagem a Boltzmann, que foi quem sugeriu esta relação entre a entropia da termodinâmica (propriedade macroscópica) e o número de microestados $\mathcal{W}$ (propriedade microscópica). Por isso, k_B é conhecida como constante de Boltzmann e seu valor em unidades do SI é

$$k_B = 1{,}3806504(24) \times 10^{-23} J/K.$$
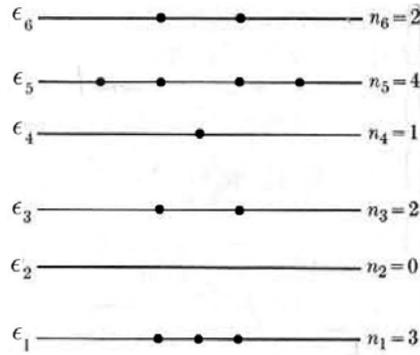
Figura 5.1: Ocupação de doze partículas nos seis possíveis valores de energia. (Figura adaptada da ref. [2].)

5.4 Distribuição de Maxwell-Boltzmann

Por simplicidade, imagine que $\epsilon \in \{\epsilon_j\}_{j=1}^{L}$ é uma variável aleatória discreta com L possíveis valores. Vamos considerar que existem n_j partículas com energia ϵ_j e que, portanto,

$$N = \sum_{j=1}^{L} n_j \tag{5.6}$$

O conjunto $\{n_j\}_{j=1}^{L}$ é chamado de partição do sistema. Note que a probabilidade P_j de uma partícula estar com energia ϵ_j é

$$P_j = \frac{n_j}{N}. \tag{5.7}$$

Por exemplo, na fig. 5.1 observamos que$P_1 = 3/12 = 1/4$. Através da eq. (4.10), podemos passar para o caso contínuo fazendo

$$\rho(\epsilon) = \sum_{j=1}^{L} P_j \delta(\epsilon - \epsilon_j). \tag{5.8}$$

Sendo assim, com $\{n_j\}_{j=1}^{L}$ e a eq. (5.7), podemos obter $\{P_j\}_{j=1}^{L}$ e determinar $\rho(\epsilon)$ através da eq. (5.8).

Como visto na sec. 5.2 , é possível calcular observáveis macroscópicos através de $\rho(\epsilon)$, que depende da partição $\{n_j\}_{j=1}^{L}$. Portanto, a partição $\{n_j\}_{j=1}^{L}$ é uma forma de caracterizar macroscopicamente o sistema. Logo, encontrar o estado macroscópico com maior número de microestados equivale a determinar a partição mais provável, onde o sistema está em equilíbrio estatístico. Em resumo, devemos achar a partição que contenha o maior número de microestados possíveis.

5.4.1 Contanto microestados

Seja $\mathcal{W}(n_1, \ldots, n_L)$ o número de maneiras da partição (estado macroscópico) $\{n_j\}_{j=1}^{L}$ ocorrer, ou seja, o número de microestados. Lembrando da abordagem clássica vista na aula anterior, sabemos que a probabilidade de um evento ocorrer é proporcional ao número de maneiras que ele ocorre. Portanto, podemos usar a regra da multiplicação da probabilidade para escrever

$$\mathcal{W}(n_1, \ldots, n_L) = \mathcal{W}(n_2, \ldots, n_L|n_1)\mathcal{W}(n_1).$$

No entanto, ainda pela regra da multiplicação notamos que

$$\mathcal{W}(n_2, \ldots, n_L|n_1) = \mathcal{W}(n_3, \ldots, n_L|n_2, n_1)\mathcal{W}(n_2|n_1).$$

Sendo assim, por indução, concluímos que

$$\begin{aligned}\mathcal{W}(n_1, \ldots, n_L) &= \mathcal{W}(n_L|n_{L-1}, \ldots, n_1) \ldots \mathcal{W}(n_3|n_2, n_1) \\ &\quad \mathcal{W}(n_2|n_1)\mathcal{W}(n_1), \qquad (5.9)\end{aligned}$$

onde $\mathcal{W}(n_1)$ é o número de maneiras que n_1 das N partículas podem ter energia ϵ_1 e $\mathcal{W}(n_k|n_{k-1}, \ldots, n_1)$ é o número de maneiras que n_k partículas terem energia ϵ_k com a condição de $n_{k-1}, \ldots, n_1$

partículas terem, respectivamente, energias $\epsilon_{k-1}, \ldots, \epsilon_1$. Sendo assim, vamos imaginar a distribuição de N partículas nos L valores possíveis de energia, iniciando pela energia ϵ_1 até chegarmos na energia ϵ_L. Suponha que queremos apenas 1 partícula com energia ϵ_1 e, portanto, temos $\mathcal{W}(n_1 = 1) = N$ maneiras de fazer esta escolha. Porém, se quisermos apenas 2 partículas com esta energia teremos $N(N-1) = \frac{N!}{(N-2)!}$ arranjos possíveis e, como a permutação destas duas partículas não deve alterar a partição, existem $\mathcal{W}(n_1 = 2) = \frac{N!}{2!(N-2)!}$ maneiras de distribuir estas duas partículas. Logo, concluímos por indução que

$$\mathcal{W}(n_1) = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!}. \tag{5.10}$$

*Na mecânica quântica, g_j é interpretado como a degenerescência do nível (estado quântico) j.

Até aqui, consideramos que cada energia está relacionada a um único nível. Do ponto de vista da mecânica clássica, podemos interpretar o nível como um ponto no espaço de fase: $(\vec{r}, \vec{p})$. No entanto, o espaço de fase pode conter inúmeros pontos com a mesma energia. Por exemplo, para a partícula livre, a energia é apenas cinética: $p^2/2m = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m$. Sendo assim, existem inúmeros valores de $\vec{r}$ e $\vec{p}$ que produzem a mesma energia. Para levar em conta a contagem dos níveis, vamos considerar que g_j é o número de níveis* associados à energia ϵ_j. Sendo assim, existem $g_j \times g_j = g_j^2$ formas de ocupação de níveis para que duas partículas tenham energia ϵ. Consequentemente, existem $g_i^{n_j}$ maneiras de ocupar os níveis para que n_j partículas tenham energia ϵ_j. Como a maneira com que estes níveis são ocupados é relevante na contagem de microestados, devemos reescrever a eq. (5.10) da seguinte forma

$$\mathcal{W}(n_1) = g_1^{n_1} \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!}.$$

Imaginando que n_1 partículas já possuem energia n_1, vamos calcular $\mathcal{W}(n_2|n_1)$. O problema é idêntico ao do cálculo de $\mathcal{W}(n_1)$, com a diferença de que agora restam $N - n_1$ partículas, das quais n_2 devem ser distribuídas nos g_2 níveis de energia ϵ_2. Usando esta analogia, obtemos

$$\mathcal{W}(n_2|n_1) = g_2^{n_2} \frac{(N - n_1)!}{n_2!(N - n_1 - n_2)!}.$$

Sendo assim, por inferência, observamos que

$$\mathcal{W}(n_k|n_{k-1}, \ldots, n_1) = g_k^{n_k} \frac{(N - n_1 - \ldots - n_{k-1})!}{n_k!(N - n_1 - \ldots - n_{k-1})!}.$$

Com isso, pela eq. (5.9), obtemos

$$\begin{aligned}\mathcal{W}(n_1, \ldots, n_L) \quad \propto \quad & g_L^{n_L} \frac{n_L!}{n_L!0!} \cdots g_3^{n_3} \frac{(N - n_1 - n_2)!}{n_3!(N - n_1 - n_2 - n_3)!} \\ & g_2^{n_2} \frac{(N - n_1)!}{n_2!(N - n_1 - n_2)!} g_1^{n_1} \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!}.\end{aligned}$$

Logo,

$$\mathcal{W}(n_1, \ldots, n_L) = N! \prod_{j=1}^{L} \frac{g_j^{n_j}}{n_j!}$$

No entanto, devemos considerar que a permutação das N partículas não gera um microestado diferente*. Portanto, fazemos $\mathcal{W} \to \mathcal{W}/N!$ e, com isso, obtemos

$$\mathcal{W}(n_1, \ldots, n_L) = \prod_{j=1}^{L} \frac{g_j^{n_j}}{n_j!}. \qquad (5.11)$$

*Esta consideração é equivalente a tratar as partículas como sendo indistinguíveis. Apesar da indistinguibilidade de partículas ser uma característica quântica, perceba que, até agora, não abordamos nenhuma propriedade quântica. Esta consideração emerge aqui, não por consequência de princípios quânticos, e sim para que a entropia de Boltzmann seja compatível com a entropia definida pela termodinâmica, visto que existem várias maneiras de definir esta grandeza [3] . Esta conexão exige que a entropia de Boltzmann seja uma variável de estado extensiva, como é definida na termodinâmica [eq. (3.27)]. A divisão por $N!$ (fator de correção de Gibbs [4]), torna extensiva a entropia de Boltzmann (ativ. 5.3).

5.4.2 Maximizando o número de microestados

Para achar a partição mais provável, devemos maximizar $\mathcal{W}$ ou $\ln \mathcal{W}$. Antes disso, vamos simplificar $\ln \mathcal{W}$, usando a eq. (5.11)

$$\ln \mathcal{W} = \sum_{j=1}^{L} (n_j \ln g_j - \ln n_j!) \,. \qquad (5.12)$$

Estamos interessados no limite termodinâmico que equivale a considerar o sistema como sendo macroscópico e, portanto, $n_j \gg 1$. Usando a aproximação de Stirling [2],

$$\ln m! \approx m \ln m - m, \qquad \text{para } m \gg 1 \tag{5.13}$$

e a eq. (5.6), obtemos

$$\ln \mathcal{W} \approx N - \sum_{j=1}^{L} \left(n_j \ln \frac{n_j}{g_j} \right). \tag{5.14}$$

Para encontramos o máximo de $\mathcal{W}$, fazemos $d \ln \mathcal{W} = 0$. Pode-se mostrar [2] que esta condição de máximo é estabelecida para

$$n_j = \frac{N}{Z} g_j \exp(-\beta \epsilon_j). \tag{5.15}$$

Onde β é uma constante que iremos determinar ao relacionarmos este resultado com propriedades termodinâmicas e

$$Z \equiv \sum_{j=1}^{L} g_j \exp(-\beta \epsilon_j).$$

é a função de partição do sistema. Substituindo a eq. (5.15) na eq. (5.7), obtemos

$$P_j = \frac{g_j}{Z} \exp(-\beta \epsilon_j), \tag{5.16}$$

que é a probabilidade de uma partícula estar com energia ϵ_j. Se a energia for considerada como uma variável aleatória contínua, temos

$$\rho(\epsilon) = \frac{g(\epsilon)}{Z} \exp(-\beta \epsilon),$$

onde $g(\epsilon)$ é a densidade de níveis*, ou seja, $g(\epsilon)d\epsilon$ é o número de níveis que existe entre ϵ e $\epsilon + d\epsilon$ e, a função de partição é

$$Z = \int_0^{\infty} g(\epsilon) \exp(-\beta \epsilon) d\epsilon. \tag{5.17}$$

Na mecânica clássica, a energia está associada ao momento (energia cinética) e à posição (energia potencial). Portanto, a densidade de níveis $g(\epsilon)$ pode ser interpretada como a casca do hipervolume do espaço de fase, cujo os pontos $(\vec{r}, \vec{p})$ estão associados à energia ϵ. A integração de todo o espaço de fase é equivalente ao cálculo deste hipervolume: $\int d^3\vec{r} \int d^3\vec{p}$. Porém, $g(\epsilon)$ deve ser obtido através da integração do espaço de fase somente na casca do hipervolume que contém os pontos que estão associados à anergia de interesse. Esta restrição na integração pode ser feita usando a função δ de Dirac da seguinte forma:

$$g(\epsilon) = \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{p}\delta[\epsilon - \epsilon'(\vec{r}, \vec{p})]. \tag{5.18}$$

onde $\epsilon'(\vec{r}, \vec{p})$ é a energia associada ao ponto do espaço de fase $(\vec{r}, \vec{p})$. Na sec. 5.5 mostraremos como calcular a densidade de níveis através da eq. (5.18), usando o gás ideal como exemplo.

5.4.3 Interpretação estatística da temperatura

Visto que encontramos a partição mais provável, podemos calcular o valor máximo de $\mathcal{W}$, o qual corresponde ao valor de equilíbrio estatístico. Substituindo a eq. (5.15) na eq. (5.14) e em seguida usando a eq. (5.5), obtemos a seguinte relação (ativ. 5.1)

$$k_B\beta = \frac{\partial S}{\partial U}. \tag{5.19}$$

Por outro lado, da primeira lei da termodinâmica, temos

$$đQ = dU + P\ dV.$$

Como $dS = đQ/T$, podemos escrever

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}\ dV$$

Portanto, podemos concluir que

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}. \tag{5.20}$$

Comparando as eqs. (5.19) e (5.20) observamos que

$$\beta = \frac{1}{k_B T}.$$

Esta é a relação entre T, variável de estado termodinâmica, e β, parâmetro estatístico da distribuição de Maxwell-Boltzmann. Portanto, podemos reescrever esta distribuição das seguinte forma

$$\rho(\epsilon) = \frac{g(\epsilon)}{Z} \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right), \tag{5.21}$$

onde a função de partição é

$$Z = \int_0^\infty g(\epsilon) \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right) d\epsilon. \tag{5.22}$$

Note que

$$u = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z. \tag{5.23}$$

Como a função de partição é uma grandeza que depende da estrutura microscópica do sistema, podemos dizer que:
a temperatura de um sistema em equilíbrio estatístico é uma grandeza relacionada com a energia média (energia interna) por partícula do sistema, cuja relação depende da estrutura do sistema.

Exemplo 5.4.1. Considere um sistema com apenas dois níveis de energias $\epsilon_1 = \epsilon$ e $\epsilon_2 = -\epsilon$. Calcule a energia interna por partícula e o calor específico a volume constante como funções da temperatura. Faça os gráficos destas funções e comente-os.

Solução: Se há dois valores de energia e apenas dois níveis, então cada valor de energia possui um único nível e, portanto, $g_1 =$

$g_2 = 1$. Sendo assim, a função de partição (para o caso de energia discreta) é

$$\begin{aligned} Z &= \exp\left(-\frac{\epsilon_1}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{\epsilon_2}{k_B T}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right) \\ &= 2\cosh\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right). \end{aligned}$$

A energia interna é obtida fazendo

$$\begin{aligned} u \equiv \langle\epsilon\rangle &= \frac{\epsilon_1 \exp\left(-\frac{\epsilon_1}{k_B T}\right) + \epsilon_2 \exp\left(-\frac{\epsilon_2}{k_B T}\right)}{Z} \\ &= \frac{\epsilon \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right) - \epsilon \exp\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)}{2\cosh\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)} \\ &= \frac{-2\epsilon \,\mathrm{senh}\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)}{2\cosh\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)}. \end{aligned} \tag{5.24}$$

Logo, a energia interna por partícula é

$$u = -\epsilon \tanh\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right).$$

Poderiamos ter obtido u diretamente pela eq. (5.23). Pode conferir que o resultado seria o mesmo.

O calor específico por partícula a volume contante é [eq. (2.14)]

$$c_V = \frac{\partial u}{\partial T} = k_B \left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)^2 \left[1 - \tanh^2\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)\right]$$

A fig. 5.2 nos mostra que em baixas temperaturas,u tende a ser igual a menor energia do sistema $\epsilon_2 = -\epsilon$. Isto acontece pelo fato de que a propabilidade de uma partícula ter energia $\epsilon_2 = -\epsilon$
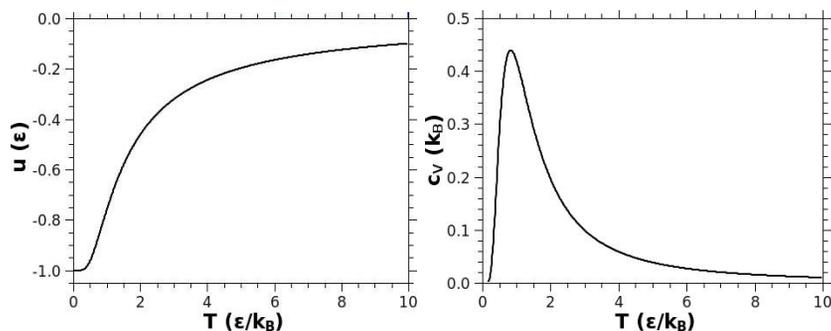
Figura 5.2: Energia interna por partícula e calor específico a volume constante para o sistema do exemplo 5.4.1 .

é

$$P_2 = \frac{\exp\left(-\frac{\epsilon_2}{k_B T}\right)}{Z} = \frac{\exp\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)}{2\cosh\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)} = \left[1 + \exp\left(-\frac{2\epsilon}{k_B T}\right)\right]^{-1}$$

e, analogamente, a propabilidade de uma partícula ter energia $\epsilon_1 = \epsilon$ é

$$P_1 = \frac{\exp\left(-\frac{\epsilon_1}{k_B T}\right)}{Z} = \left[1 + \exp\left(\frac{2\epsilon}{k_B T}\right)\right]^{-1}$$

Perceba que quanto a temperatura é muito baixa, $\frac{\epsilon}{k_B T} \gg 1$, temos que $P_2 \gg P_1$. Como a probabilidade no nível de energia mais baixa é muito maior, quase todas as partículas tendem a ocupar apenas este nível. À medida que a temperatura aumenta, P_1 passa a aumentar e, consequentemente, P_2 passa a diminuir, visto que $P_1 + P_2 = 1$. Por isso, quando a temperatura aumenta, parte das partículas que estavam ocupando o nível 1, migram para o nível 2 e, consequentemente, a energia interna aumenta. Quando a temperatura é extremamente alta $\frac{\epsilon}{k_B T} \ll 1$, temos que $P_2 \approx P_1$. Neste caso, como os dois níveis possuem praticamente a mesma probabilidade em serem ocupados, a energia média das partícula é aproximadamente a simples média aritimética dos dois níveis, ou

seja, $u \approx (\epsilon_1 + \epsilon_2)/2 = 0$. Note que o calor espcífico pode ser interpretado no gráfico como simplesmente a inclinação (derivada) da curva da energia em função da temperatura. O máximo do calor específico ocorre quando a energia muda de concavidade.

5.5 Aplicação ao gás ideal

O gás ideal é composto de partículas não interagentes. A densidade de níveis é obtida pela integração do espaço de fase nos pontos $(\vec{r}, \vec{p})$ que possuem energia igual a $p^2/2m$. Sendo assim, fazemos

$$g(\epsilon) = \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{p}\ \delta\left(\epsilon - \frac{p^2}{2m}\right).$$

O volume ocupado pelo gás é $V = \int d^3\vec{r}$. Usando o elemento infinitesimal de volume das coordenadas de momento, $p^2\ dp\ d\phi\ d\cos\theta$, escrevemos

$$g(\epsilon) = V \int_0^\infty dp\ p^2 \delta\left(\epsilon - \frac{p^2}{2m}\right) \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^{1} d\cos\theta.$$

Fazemos agora a seguinte transformação de variável, $\epsilon' = p^2/2m$, e com isso

$$\begin{aligned} g(\epsilon) &= 4\pi V \int_0^\infty d\epsilon' (2m^3\epsilon')^{1/2} \delta(\epsilon - \epsilon'). \\ &= 4\pi V (2m^3\epsilon)^{1/2}. \end{aligned} \tag{5.25}$$

Logo,

$$Z = 4\pi V (2m^3)^{1/2} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right) d\epsilon. \tag{5.26}$$

Esta integral pode ser calculada da seguinte forma: defina

$$I_\beta \equiv \int_0^\infty \epsilon^{1/2} \exp\left(-\beta\epsilon\right) d\epsilon.$$

Fazendo $y = \epsilon^{1/2}$, obtemos

$$I_\beta = 2\int_0^\infty y^2 \exp\left(-\beta y^2\right) dy.$$

Como o integrando é par, podemos integrar de $-\infty$ a ∞ e dividir a integral por 2. Assim, escrevemos

$$I_\beta = \int_{-\infty}^\infty y^2 \exp\left(-\beta y^2\right) dy = -\frac{\partial}{\partial\beta}\int_{-\infty}^\infty \exp\left(-\beta y^2\right) dy.$$

A integral da função gaussiana é $\int_{-\infty}^\infty \exp\left(-\beta y^2\right) dy = \sqrt{\pi/\beta}$ (rever ativ. 4.10). Com isso obtemos,

$$I_\beta = -\frac{\partial}{\partial\beta}\sqrt{\frac{\pi}{\beta}} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\beta^3}}.$$

Sendo assim, como $\beta = \frac{1}{k_B T}$, temos que

$$I_{1/k_B T} = \int_0^\infty \epsilon^{1/2} \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right) d\epsilon = \frac{1}{2}\sqrt{\pi(k_B T)^3}.$$

Substituindo este resultado na eq. (5.26), encontramos a função de partição do sistema

$$Z = V(2\pi m k_B T)^{3/2}. \tag{5.27}$$

Através da eq. (5.23), obtemos

$$u = \frac{3}{2}k_B T.$$

Como $U = Nu$, temos que

$$U = \frac{3}{2}N k_B T.$$

Usando o número de mol, $\mathcal{N}$, ao invés de do número de partículas, $N = \mathcal{N}N_A$, onde $N_A = 6{,}0225 \times 10^{23}\text{mol}^{-1}$ é o número de Avogadro, podemos escrever

$$U = \frac{3}{2}\mathcal{N}RT,$$

onde $R = k_B N_A$ é a constante universal dos gases.

Das eqs. (5.21), (5.25) e (5.27), obtemos a densidade de probabilidade em função da energia para o gás ideal

$$\rho(\epsilon) = \frac{2\pi}{(\pi k_B T)^{3/2}} \epsilon^{1/2} \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right).$$

A probabilidade $\xi(v)dv$ de encontrar uma partícula com velocidade (em módulo) entre v e $v + dv$ é equivalente à probabilidade $\rho(\epsilon)d\epsilon$ de encontrá-la com energia entre ϵ e $\epsilon + d\epsilon$, onde $\epsilon = mv^2/2$. Sendo assim, fazemos

$$\xi(v)dv = \rho(\epsilon)d\epsilon = \rho(\frac{m}{2}v^2)\frac{m}{2}dv^2 = \rho(\frac{m}{2}v^2)mvdv.$$

Com isso, encontramos a densidade de probabilidade em função da velocidade para o gás ideal

$$\xi(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right),$$

a qual também é conhecida como distribuição de velocidade de Maxwell. A ref. [2] discute a comparação deste resultado com dados experimentais, onde se verifica uma boa concordância entre estes.

5.6 Conclusão

Vimos que é possível introduzir um tratamento estatístico descritivo para analisar as propriedades microscópica de um sistema, fazendo emergir suas características macroscópicas efetivas como, por exemplo, energia interna e calor específico.

5.7 Resumo

Nesta aula, conectamos as propriedades microscópicas de um sistema clássico com suas propriedades macroscópicas (termodinâmicas). Uma dos principais elos desta conexão é a entropia de Boltzmann

$$S = k_B \ln \mathcal{W}.$$

Verificamos que a densidade de probabilidade $\rho(\epsilon)$ de equilíbrio estatístico, obtida através da maximização da entropia de Boltzmann, é

$$\rho(\epsilon) = \frac{g(\epsilon)}{Z} \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right),$$

onde $g(\epsilon)$ é a densidade de níveis do sistema e

$$Z = \int_0^\infty g(\epsilon) \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right) d\epsilon$$

é a função de partição, a qual depende das características microscópicas do sistema. Com Z é possível calcular propriedade termodinâmicas como, por exemplo, a energia interna por partícula

$$u \equiv \langle \epsilon \rangle = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z.$$

5.8 Atividades

ATIV. 5.1. (a) Calcule a entropia de um sistema em equilíbrio estatístico que obedece a distribuição de Maxwell-Boltzman. (b) Demonstre a eq. (5.19).

Comentário: Que tal seguir o roteiro escrito no início da sec. 5.4.3? Uma consulta na ref. [2] poderá auxiliar a resolução deste problema.

ATIV. 5.2. Se não considerássemos o fator de correção de Gibbs ($\mathcal{W} \to \mathcal{W}/N!$), ou seja, se tratássemos as partículas como sendo distinguíveis, (a) qual seria a densidade de probabilidade de equilíbrio $\rho(\epsilon)$. (b) Nesta situação, calcule a entropia de um sistema em equilíbrio estatístico que obedece a esta distribuição.

Comentário: O item (a) pode ser obtido como foi feito no texto, sem considerar a correção de Gibbs. Depois de feito o item (a), o (b) pode ser feito analogamente à atividade anterior.

ATIV. 5.3. Calcule a entropia de um gás ideal em equilíbrio estatístico em duas situações: (a) considerando a correção de Gibbs (partículas indistinguíveis); (b) sem considerar a correção de Gibbs (partículas distinguíveis). Com base nestes resultados, (c) classifique as entropia calculadas nos itens (a) e (b) quanto sua extensividade e, dento destas classificações, justifique a correção de Gibbs.

Comentário: Uma consulta na ref. [2] poderá auxiliar a resolução do item (a). O item (b) é análogo ao (a). É possível obter a entropia por partícula, analisar se esta depende de N e, com isso, classificar a extensividade da entropia.

ATIV. 5.4. Demonstre a eq. (5.23). Usando esta equação, obtenha a energia interna do sistema de dois níveis exposto no exemplo 5.4.1.

Comentário: Lembre-se da definição de u [eq. (5.1)].

ATIV. 5.5. Considere um sistema de moléculas polares colocado em um campo elétrico uniforme e isolado de qualquer outro agente externo. Calcule a polarização do sistema em função da temperatura. (Atividade adaptada da ref. [2].)

Comentário: Uma consulta na ref. [2] poderá auxiliar a resolução deste problema.

ATIV. 5.6. Mostre que dois sistemas diferentes e interagentes de partículas em equilíbrio estatístico devem ter a mesma temperatura. Como esta característica está relacionada com a lei zero da termodinâmica?

Comentário: Uma consulta na ref. [2] poderá auxiliar a resolução deste problema.

ATIV. 5.7. Encontre a energia e a velocidade mais prováveis para as moléculas de um gás ideal. Qual o valor desta energia em J para temperatura ambiente de 25 ^{0}C? (Atividade adaptada da ref. [2].)

Comentário: Em uma densidade de probabilidade, o valor mais provável da variável aleatória é o valor que maximiza a densidade. Uma consulta na ref. [2] poderá auxiliar a resolução deste problema.

ATIV. 5.8. Encontre a velocidade média e a variância da velocidade para moléculas de um gás ideal como funções da velocidade

mais provável calculada na atividade anterior? (Atividade adaptada da ref. [2].)

Comentário: Como conhecemos a densidade de probabilidade em função da velocidade, podemos fazer uso das definições de média e variância vistas na aula passada. Uma consulta na ref. [2] poderá auxiliar a resolução deste problema.

ATIV. 5.9. Considere um sistema em que as energias possíveis para suas partículas são: $0, \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, \ldots$. Além disso, cada energia desta corresponde a um único nível. (a) Demonstre que a função de partição do sistema é

$$Z = \left[1 - \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right)\right]^{-1}.$$

(b) Calcular a energia média das partículas. (c) Encontre o valor limite da energia média para $\epsilon \ll k_B T$. (Atividade retirada da ref. [2].)

Comentário: Perceba que a energia das partículas deve ser vista como uma variável aleatória discreta. Lembra da soma de uma progressão geométrica?

5.9 Próxima aula

Na próxima aula, aplicaremos os conhecimentos adquiridos até aqui para estudar as propriedade térmicas dos gases, em particular, o gás ideal e gases reais monoatômicos.

Referências

[1] ALONSO, M; FINN, E. J. *Physics.* 2.ed. Addison-Wesley, 1986.

[2] ALONSO, M; FINN, E. J. *Fisica. Volumen III*: Fundamentos Cuanticos y Estadisticos. Edicion Revisada y Aumentada. Wilmigton: Addison-Wesley Iberoamericana, 1986.

[3] JAYNES, E. T. *The Gibbs Paradox.* 1996. Disponível em: < http:// bayes.wustl.edu/etj/articles/gibbs.paradox.pdf>. Acesso em: 29 de abril de 2011.

[4] GREINER, W.; NEISE, L.; STÖKER, H. *Thermodynamics and Statistical Mechanics.* 2. ed. Nova Iorque: Spring-Verlag, 1997.